

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 2002-068718

(43)Date of publication of application : 08.03.2002

(51)Int.Cl.

C01B 21/14

(21)Application number : 2000-260830

(71)Applicant : TORAY FINE CHEMICALS CO LTD

(22)Date of filing : 30.08.2000

(72)Inventor : BANSHO KUMIKO
NOGUCHI YOSHIO

(54) METHOD FOR MANUFACTURING FREE HYDROXYLAMINE AQUEOUS SOLUTION AT HIGH YIELD

(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To provide a method to manufacture, at a high yield by distillation, a high purity and high concentration free hydroxylamine aqueous solution which does not substantially contain salt nor organic matters.

SOLUTION: This method to manufacture a free hydroxylamine aqueous solution at a high yield rate comprises obtaining a reaction solution containing free hydroxylamine and dissolved or partly precipitated sulfate by a mixing reaction of a solution or slurry containing hydroxylammonium sulfate with alkali, then separating and removing solid sulfate precipitated in the reaction solution, thereafter controlling the concentration of the obtained sulfate in the aqueous solution to not more than 1 wt.% and distilling a free hydroxylamine aqueous solution by simple distillation at a temperature of 66 to 79° C in the presence of a stabilizer of hydroxylamine.

LEGAL STATUS

[Date of request for examination] 30.08.2000

[Date of sending the examiner's decision of rejection] 23.03.2004

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

Copyright (C); 1998,2003 Japan Patent Office

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号
特開2002-68718

(P 2 0 0 2 - 6 8 7 1 8 A)
(43) 公開日 平成14年3月8日 (2002.3.8)

| | | | |
|----------------------------|------|------------|------------|
| (51) Int. Cl. ⁷ | 識別記号 | F I | ターコード (参考) |
| C01B 21/14 | | C01B 21/14 | Z |

審査請求 有 請求項の数 3 O L (全6頁)

| | | | |
|-----------|-------------------------------|----------|---|
| (21) 出願番号 | 特願2000-260830 (P 2000-260830) | (71) 出願人 | 000187046 東レ・ファインケミカル株式会社 滋賀県守山市勝部6丁目1番1号 |
| (22) 出願日 | 平成12年8月30日 (2000.8.30) | (72) 発明者 | 番匠 久実子 滋賀県守山市勝部6丁目1-1 東レ・ファインケミカル株式会社内 |
| | | (72) 発明者 | 野口 義夫 滋賀県守山市勝部6丁目1-1 東レ・ファインケミカル株式会社内 |
| | | (74) 代理人 | 100117938 弁理士 佐藤 謙二 |

(54) 【発明の名称】 フリーヒドロキシルアミン水溶液の高収率製造法

(57) 【要約】

【課題】 実質的に塩や有機物を含まない高純度、高濃度のフリーヒドロキシルアミン水溶液を高収率で留出させ製造する方法を提供する。

【解決手段】 硫酸ヒドロキシルアンモニウムを含む溶液またはスラリーとアルカリとを混合する反応により、フリーヒドロキシルアミンと溶解もしくは一部析出した硫酸塩とを含む反応液を得た後、該反応液中に析出する固体状硫酸塩を分離除去するとともに、得られた水溶液中の硫酸塩濃度を1wt%以下とした後、該水溶液をヒドロキシルアミンの安定剤の存在下に66℃以上79℃以下の温度で単蒸留してフリーヒドロキシルアミン水溶液を留出させるフリーヒドロキシルアミン水溶液の高収率製造法である。

【特許請求の範囲】

【請求項1】 フリーヒドロキシルアミン水溶液を得る方法に於いて、硫酸ヒドロキシルアンモニウムを含む溶液またはスラリーとアルカリとを混合する反応により、フリーヒドロキシルアミンと溶解もしくは一部析出した硫酸塩とを含む反応液を得た後、該反応液中に析出する固体状硫酸塩を分離除去するとともに、得られた水溶液中の硫酸塩濃度を1wt%以下とした後、該水溶液をヒドロキシルアミンの安定剤の存在下に66℃以上79℃以下の温度で単蒸留してフリーヒドロキシルアミン水溶液を留出させることを特徴とするフリーヒドロキシルアミン水溶液の高収率製造法。

【請求項2】 単蒸留前の水溶液中におけるフリーヒドロキシルアミン濃度を50wt%以下とし、水存在下で単蒸留を行なう請求項1記載のフリーヒドロキシルアミン水溶液の高収率製造法。

【請求項3】 フリーヒドロキシルアミン水溶液留出後の蒸留残渣の一部または全部を、硫酸ヒドロキシルアンモニウムとアルカリとを混合する反応にリサイクルする請求項1または2記載のフリーヒドロキシルアミン水溶液の高収率製造法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、硫酸ヒドロキシルアンモニウムとアルカリとの反応によりフリーヒドロキシルアミン水溶液を製造する方法に於いて、該反応液中に析出する固体状硫酸塩を分離除去して得られた水溶液を、66℃以上79℃以下の温度で単蒸留してフリーヒドロキシルアミン水溶液を留出させるフリーヒドロキシルアミン水溶液の高収率製造法に関するものである。

【0002】

【従来の技術】ヒドロキシルアミンは、医農薬中間原料や金属表面処理剤等、工業的に幅広い用途で使用されている。

【0003】しかしながら、ヒドロキシルアミンの中でもフリー（遊離）ヒドロキシルアミンは、非常に不安定な性質により容易に分解するため、一般的には比較的安定なヒドロキシルアミンの塩（ヒドロキシルアンモニウム塩）として合成され、あるいは使用されてきた。フリーヒドロキシルアミンの分解は、金属イオン、特に重金属イオン共存下および／または高濃度の状態および／または強アルカリ中および／または比較的高い温度等の条件において特に起こり易い。

【0004】ところで、ヒドロキシルアミンが実際に、医農薬中間原料や金属表面処理剤等のような用途に用いられる際には、ヒドロキシルアンモニウム塩ではなくフリーのヒドロキシルアミンが好適で、より好ましくは、より高濃度のフリーヒドロキシルアミン水溶液が必要とされることが多く、このようなフリーヒドロキシルアミン水溶液を得る試みは従来からいくつかの方法でなされ

てきた。

【0005】最近のフリーヒドロキシルアミンを得る方法として、硫酸ヒドロキシルアンモニウムとアルカリとの反応によりフリーヒドロキシルアミンを得る方法が挙げられるが、この反応系中には目的のフリーヒドロキシルアミン以外に、多量の硫酸塩が含まれることとなる。そこで、フリーヒドロキシルアミンと硫酸塩とを分離し、より高純度で高濃度のフリーヒドロキシルアミンの溶液を得る方法が提案されている。

【0006】例えば、米国特許第4956168号明細書に記載の方法では、アルコール中で硫酸ヒドロキシルアンモニウムとアンモニアとを反応させ、析出する硫酸アンモニウムを取り除いてフリーヒドロキシルアミンのアルコール溶液を得ている。このアルコール溶液は、引き続き硫酸以外の酸と混合されて、硫酸ヒドロキシルアンモニウム以外のヒドロキシルアンモニウム塩を合成するために用いられているが、ここではフリーヒドロキシルアミンを製品として取り出す方法は提案されていない。

【0007】ドイツ国特許公開第1247282号公報には、アルコール中で硫酸ヒドロキシルアンモニウムとアンモニアとを反応させ、析出する硫酸アンモニウムを取り除いてフリーヒドロキシルアミンのアルコール溶液を得る方法が示されている。ここに記載の方法には、フリーヒドロキシルアミンの蒸留操作が含まれておらず、フリーヒドロキシルアミン中に不純物が多く含まれるので工業的に使用するには好ましくない。

【0008】また、ドイツ国特許公開第36017803号公報（日本国特開昭62-171905号公報、米国特許第4778669号明細書）では、上述のように低級アルコール中で硫酸ヒドロキシルアンモニウムとアンモニアとを反応させ、析出する硫酸アンモニウムを取り除いてフリーヒドロキシルアミンのアルコール溶液とし、さらにこのアルコール溶液にヒドロキシルアミンの安定剤と水とを添加した後、蒸留によりアルコールを留去することでフリーヒドロキシルアミンの水溶液を得ている。しかしながら、このフリーヒドロキシルアミン水溶液は、蒸留後の残渣に相当する方法により得られた製品としてで、着色や硫酸アンモニウムおよび重金属の混入が問題となる。

【0009】さらに、INORGANIC AND THEORETICAL CHEMISTRYに記載の方法では、メタノール中におけるヒドロキシルアミンの塩酸塩とナトリウムメチラートとの反応により、フリーヒドロキシルアミンと塩化ナトリウムとを含む反応液を得た後、その反応液から塩化ナトリウムを濾別して得たメタノール溶液を蒸留している。はじめは常圧で蒸留することでアルコールを除去し、その後減圧蒸留によってフリーヒドロキシルアミンを留出させている。ヒドロキシルアミンは、60mmHgで70℃、あるいは22mmHg

gで58℃で気化すると記載されている。この収率は40%であり、同様の操作に於いてブタノールを用いると収率は50%とされている。ここに記載の方法は、アルコール溶液からフリーヒドロキシルアミンを蒸留回収する方法であり、高濃度フリーヒドロキシルアミンを扱う操作は危険な上、収率も40乃至50%と非常に低いものになっている。

【0010】米国特許第5472679号明細書および米国特許第5266290号明細書に提案の方法では、硫酸ヒドロキシルアンモニウムとアルカリ金属あるいはアルカリ土類金属の酸化物および/水酸化物とを、アルコールを含まない水中で反応させてフリーヒドロキシルアミンを含む反応液を得、この反応液から65℃以下での単蒸留によってアルコールを含まない高濃度フリーヒドロキシルアミン水溶液を留出させて得ている。この反応で析出する硫酸塩は蒸留前に除かれるが、水溶液中には多量の塩が溶解しているため、後に続く単蒸留操作に於いて、蒸留残渣に多量の塩が析出し、単蒸留の操作を困難にするだけでなく、水より高沸点のフリーヒドロキシルアミンが析出した塩に付着しているため、フリーヒドロキシルアミンの収率を極端に低下させるので、工業的に有利な方法ではない。また、この方法における65℃以下の温度での蒸留では、高真空の可能な装置が必要となる。

【0011】さらに、ドイツ国特許公開第19547758号公報(米国特許第5837107号明細書)に提案の方法では、硫酸ヒドロキシルアンモニウムとアルカリとをアルコールを含まない水中で反応させ、析出した塩を取り除いた後、蒸留塔の中段から反応液を供給し、上段から塩を含まないヒドロキシルアミン水溶液と下段から塩を含む水溶液とに分離している。このとき下段から水あるいは蒸気を向流させるが、蒸留を80℃以上の高温で行ない、蒸留操作を容易にするためおよび下段のフリーヒドロキシルアミンの留出を減らして収率を上げるためには、向流させる水あるいは蒸気が大量に必要となるが、これは塔頂から得られるフリーヒドロキシルアミン水溶液中のヒドロキシルアミン濃度を低下させることになる。よって、必要なフリーヒドロキシルアミン濃度にするためにはほとんどの場合、この後に濃縮操作が必要となり、工業的に有利な方法とはいえない。また、ここに記載の方法を実施するためには、蒸留カラムが必要であるため、フリーヒドロキシルアミンのような危険な物質の操作には向いていない。

【0012】また、本発明者らは、特願2000-68354号において、硫酸ヒドロキシルアンモニウムとアルカリとを水中で反応させ、得られた反応液に低級アルコールを混合して固体状硫酸塩を析出させ、該固体状硫酸塩を分離除去後の水溶液を蒸留することで、高純度のフリーヒドロキシルアミンを留出させる方法を提案した。しかしながら、ここに記載の方法は、フリーヒドロ

キシルアミン水溶液を得るためには非常に効率的な方法ではあるが、フリーヒドロキシルアミンの蒸留回収は60℃に達するまでとしている。蒸留温度が低くなるほど高真空が要求されるので蒸留設備が大きくなり好ましくない。本発明はこれらの欠点をさらに改善するためのものである。

【0013】

【発明が解決しようとする課題】上述のように、硫酸ヒドロキシルアンモニウムとアルカリとの反応では、目的のフリーヒドロキシルアミン以外に硫酸塩が多量に生じるため、より高純度のフリーヒドロキシルアミンを得るためには、この硫酸塩の分離方法が重要となってくる。

【0014】そこで、本発明の目的は、複雑な設備を用いることなく、硫酸ヒドロキシルアンモニウムとアルカリとの反応によって得られるフリーヒドロキシルアミンと硫酸塩とを含む液を、該硫酸塩の分離除去後に、フリーヒドロキシルアミンの分解の危険性の大きな操作条件を避けるなど一定の条件下で蒸留し、実質的に塩や有機物を含まない高純度で、高濃度のフリーヒドロキシルアミン水溶液を高収率で製造する方法を提供することにある。

【0015】

【課題を解決するための手段】本発明のフリーヒドロキシルアミン水溶液の製造法は、硫酸ヒドロキシルアンモニウムを含む溶液またはスラリーとアルカリとを混合する反応により、フリーヒドロキシルアミンと溶解もしくは一部析出した硫酸塩とを含む反応液を得た後、該反応液中に析出する固体状硫酸塩を分離除去するとともに、得られた水溶液中の硫酸塩濃度を1wt%以下とした後、該水溶液をヒドロキシルアミンの安定剤の存在下に66℃以上79℃以下の温度で単蒸留してフリーヒドロキシルアミン水溶液を留出させるフリーヒドロキシルアミン水溶液の製造法である。

【0016】本発明の66℃以上79℃以下での単蒸留は、上記のとおり特に下記(1)と(2)の条件が満たされたときに、そしてより好ましくはさらに下記(3)と(4)の条件が満たされたときに、安定に実施され、高収率でフリーヒドロキシルアミンを得ることができる。

(1) フリーヒドロキシルアミンの分解を防ぐためにフリーヒドロキシルアミンを含む系中に安定剤を添加する。特に単蒸留時に安定剤を添加する。

(2) 硫酸ヒドロキシルアンモニウムとアルカリとの反応から生じる硫酸塩を適切な分離方法により除去し、単蒸留前の溶液中硫酸塩濃度を1wt%以下にしておく。

(3) 単蒸留前の水溶液中のフリーヒドロキシルアミン濃度を50wt%以下にする。

(4) 単蒸留を水存在下で行なう。

【0017】このようにして、本発明で意図するフリーヒドロキシルアミン水溶液は、減圧下で蒸留留出させる

ため、実質的に塩を含まない高純度のフリーヒドロキシルアミン水溶液を安全に得ることができる。

【0018】また、本発明においてフリーヒドロキシルアミン水溶液の蒸留留出で生成する蒸留残渣を、硫酸ヒドロキシルアンモニウムとアルカリとを混合する反応にリサイクルすることで、蒸留残渣に含まれているヒドロキシルアミンの回収を図り、反応系全体の収率を大幅に向上させることができ、しかも、このように残渣のリサイクルを行なうことによって実質的に製品の純度を低下させることはなかった。

【0019】

【発明の実施の形態】本発明は、硫酸ヒドロキシルアンモニウムとアルカリとを混合する反応により、フリーヒドロキシルアミン水溶液を製造するプロセスに関するものであるが、効率よくかつ安全にフリーヒドロキシルアミン水溶液を製造するためには、以下に述べるような条件で行なうことが好ましい。

【0020】本発明で用いられるアルカリとしては、硫酸ヒドロキシルアンモニウムからヒドロキシルアミンを遊離させる作用のあるものであれば特に制限されないが、アルカリとしては具体的にはアンモニア、水酸化ナトリウム、水酸化カルシウム、酸化カルシウムが適当であり、また、これらの混合物であってもよい。

【0021】アルカリがアンモニアの場合は、水分を一部含んでいてもよく、気体状であっても液状であっても良いが、フリーヒドロキシルアミン濃度を高めるためには、気体状アンモニアを用いることが特に好ましい。

【0022】アルカリが水酸化ナトリウムの場合は、反応で生成析出する硫酸ナトリウムが10水和物としてスラリー中から除去されるので、フリーヒドロキシルアミン濃度を高めることができ都合である。また、水酸化ナトリウムは溶液で使用することが好ましい。

【0023】また、アルカリとして水酸化カルシウムや酸化カルシウムを用いる場合は、反応から生じる硫酸カルシウム2水和物の水に対する溶解度が小さく、水中でそのほとんどが析出するので、単蒸留前の溶液中硫酸塩濃度を分離のみの操作で1wt%以下にすることができ、本発明には特に都合である。水酸化カルシウムや酸化カルシウムは、スラリーとして使用することが好ましい。

【0024】本発明における硫酸ヒドロキシルアンモニウムとアルカリとの反応は発熱を伴うので、安全・防災のために温度管理を必要とする。具体的には、硫酸ヒドロキシルアンモニウムとアルカリとの反応温度は好ましくは60℃以下であり、より好ましくは40℃以下が適切である。特に実用的で好適な温度範囲は、20～40℃である。

【0025】上記の反応は、pH計を備えた設備で行ない、弱アルカリ性条件のpHまで、特にpH9.0～9.2で止めることが望ましい。pH9.2までの範囲

ではアルカリが過剰になることはないので、アルカリ性条件下でのフリーヒドロキシルアミンの分解反応を抑えることができる。反応後はフリーのヒドロキシルアミンと、残余の硫酸ヒドロキシルアンモニウムを含む硫酸塩とからなる反応液を得るが、硫酸塩は液中に完全に溶解していても一部固体状に析出していてもよい。

【0026】本発明においては、下記の(1)と(2)の条件が満たされたとき、66℃以上79℃以下での単蒸留が安定かつ安全に実施され、高収率でフリーヒドロキシルアミンを得られる。

(1) フリーヒドロキシルアミンの分解を防ぐためにフリーヒドロキシルアミンを含む系中に安定剤を添加すること、特に単蒸留時に安定剤を添加すること。

(2) 硫酸ヒドロキシルアンモニウムとアルカリとの反応から生じる硫酸塩を適切な分離方法により除去し、単蒸留前の溶液中の硫酸塩濃度を1wt%以下にしておくこと。

【0027】より好適には、さらに次の(3)と(4)の条件を満たすことが好ましい。

(3) 単蒸留前の水溶液中フリーヒドロキシルアミン濃度を50wt%以下にすること。

(4) 単蒸留は水存在下で行なうこと。

【0028】単蒸留に際し、蒸留塔供給前の液中のフリーヒドロキシルアミン濃度を向上させる方法としては、硫酸ヒドロキシルアンモニウムとアルカリとの反応で生じる硫酸塩を析出させて分離除去した後、得られた溶液に粉末硫酸ヒドロキシルアンモニウムおよびアルカリを添加し、ここで析出する硫酸塩を再度分離除去するとよい。この析出した硫酸塩を分離除去する操作、および粉末硫酸ヒドロキシルアンモニウムとアルカリの添加という操作を繰り返すことで、蒸留塔供給時のフリーヒドロキシルアミン濃度を50wt%近くまで向上させることができる。また、これらの析出した硫酸塩の分離除去および粉末硫酸ヒドロキシルアンモニウムとアルカリの添加という操作は、連続で行なった方が操作は簡単であるが、バッチ式で行なう方が収率の面で利点がある。

【0029】反応溶媒としては水が好ましいが、反応から生じる硫酸塩の水に対する溶解度は、硫酸塩が硫酸アンモニウムや硫酸ナトリウムの場合に特に高く、溶解度分の硫酸塩が液中に含まれてしまうので、後に続く単蒸留操作を困難にする。この場合、硫酸塩析出の目的に於いて、硫酸ヒドロキシルアンモニウムとアルカリとの反応時および/または反応後に、生成する硫酸塩の溶解度が水に対する溶解度よりも小さく、水と完全に相溶であるという点から、低級アルコールを水に混合して用いることが好ましい。特に、蒸留による留出分離を可能にするためには水より低沸点を持つ溶媒が好ましく、具体的には炭素数1から3までの脂肪族アルコールが好ましい。特に、メタノールを用いると水とヒドロキシルアミンとの沸点差が大きく、蒸留による分離を容易にする。

アルコールの添加量は、単蒸留前の溶液中硫酸塩濃度が好ましくは1wt%以下、より好ましくは0.5wt%以下となるようにすることが望ましい。

【0030】このように水を反応溶媒として用い、これに硫酸塩析出のために低級アルコールを混合する場合、反応時に硫酸塩が析出しているときは、硫酸塩を分離除去した後の水溶液に混合することが好ましいが、硫酸塩を分離しないままのスラリーに混合することができる。または硫酸塩を分離除去後の水溶液に、粉末硫酸ヒドロキシルアンモニウムおよびアルカリを添加して、ここで析出する硫酸塩を再度分離除去した後、アルコールを混合して水溶液中のフリーヒドロキシルアミン濃度を上げることができる。

【0031】また、反応溶媒に上記低級アルコールを用いる場合は、硫酸ヒドロキシルアンモニウムの溶解度が低いために生産性および収率が悪いが、反応から生じる硫酸塩のほとんどはアルコール中に析出するので、該固体状硫酸塩が容易に分離除去できるという利点がある。しかしながら、アルコール溶媒のみで行なう蒸留操作は、フリーヒドロキシルアミンの分解性が高く危険な作業となるので好ましくなく、更に65℃以下の低温蒸留を行なうことが必要となる。そこで、アルコール溶媒で反応を行なった場合は、反応系に水を添加しアルコールを除いた後に、本発明で述べる66℃～79℃の温度で蒸留することが重要である。ただしこの際、少量のアルコールが系内に存在しても問題はない。また、本発明では、単蒸留前の水溶液中フリーヒドロキシルアミン濃度が50wt%以下となるまで水を添加することが重要であり、フリーヒドロキシルアミン濃度が50wt%を超えるとフリーヒドロキシルアミンの分解が進行する傾向を示す。

【0032】本発明においては、反応液を蒸留塔に供給する前に反応液中から硫酸塩を分離除去しておくことは、後に続く蒸留操作を簡単にするという利点もある。

【0033】硫酸ヒドロキシルアンモニウムとアルカリとの反応で得られた反応液から、単蒸留によって留出させた前留に硫酸を添加して液中に一部溶解しているフリーヒドロキシルアミンを硫酸ヒドロキシルアンモニウムとし、この硫酸ヒドロキシルアンモニウムを含む液をリサイクルすると、より高収率でフリーヒドロキシルアミンを得ることができる。この硫酸ヒドロキシルアンモニウムを含む液を更に高濃度にするためには、硫酸ヒドロキシルアンモニウムを含む液をリサイクルする前に濃縮しておくといよい。

【0034】また、反応溶媒が水の場合の単蒸留に於いては、前留としての水分および硫酸塩析出の目的で、低級アルコールを混合する場合の該低級アルコールを留出させる際も、66℃以上79℃以下の温度で減圧下に行なうことが好ましい。また、反応溶媒にアルコールを用いた場合には、水分の存在しない系での蒸留は収率が低

くなるので好ましくなく、前述のように水を添加してから66℃以上79℃以下の温度で蒸留することが好ましい。

【0035】本留としてのフリーヒドロキシルアミン溶液の蒸留留出は66℃以上79℃以下の温度に於いて減圧下に行なうことが重要であり、具体的には好ましくは200hPa以下、より好ましくは40～150hPaの圧力で行なうことが望ましい。

【0036】硫酸ヒドロキシルアンモニウムおよびアルカリとの反応から析出した硫酸塩を分離除去した後の反応液に、粉末硫酸ヒドロキシルアンモニウムおよびアルカリを連続またはバッチで添加し、連続またはバッチごとに析出する硫酸塩を分離除去するという操作を繰り返し行なった後、フリーヒドロキシルアミン溶液を蒸留留出させる方法に於いては、該溶液中のフリーヒドロキシルアミン濃度を30wt%以上とすることが可能である。工業的利用の観点から、製品中のフリーヒドロキシルアミン濃度は50wt%近くとすることが好ましく、このためには前留留出を本留の留出前に行なうことが好ましい。

【0037】また、本留で得られたフリーヒドロキシルアミン水溶液を精留工程にかけ、水溶液中のフリーヒドロキシルアミン濃度を50～80wt%以上に濃縮してもよい。

【0038】本発明の一連の操作途中の反応系および/または操作後のフリーヒドロキシルアミン水溶液に、ヒドロキシルアミンの安定剤を添加することが好ましい。例えば、硫酸ヒドロキシルアンモニウムとアルカリとの反応の際に安定剤を添加しておくことにより、反応収支が改善される場合がある。また、蒸留留出の際にも安定剤を添加して蒸留留出を行なうと、フリーヒドロキシルアミンの分解を防ぐことができるので、プロセスの収支向上の観点およびプロセスを安全に操作するために特に好ましい。更に最終的に得られたフリーヒドロキシルアミン水溶液に安定剤を添加しておくことにより、フリーヒドロキシルアミン水溶液を安定に保存することが可能となる。

【0039】単蒸留を行なう蒸留塔の材質は、フリーヒドロキシルアミンの分解触媒となる重金属を含まない材質でなければならず、具体的にはガラス、ポリ四フッ化エチレン等のフッ素系樹脂、ポリプロピレン等が好ましく用いられる。

【0040】フリーヒドロキシルアミン水溶液留出後の蒸留残渣中には、ヒドロキシルアミンや未反応の硫酸ヒドロキシルアンモニウムが多く含まれているので、蒸留残渣の一部または全部をリサイクルすることにより、収率を大幅に向上させることができる。蒸留残渣の濃縮は、塩が析出する前に止めることが系内の汚れを抑えるためには好ましいが、硫酸塩が析出してよい。硫酸塩が析出した場合は、固形物を分離除去後にリサイクルし

てもよいが、そのまま硫酸ヒドロキシルアンモニウムとアルカリとの反応にリサイクルする方が好ましい。

【0041】通常行なわれる化学プロセスに於いては、蒸留残渣のほとんどをリサイクルすると収率の低下および／または製品の純度の低下を引き起こすものであるが、驚くべきことに、本発明に於いては、蒸留残渣のほとんどをリサイクルしてもこれらのいずれの副作用も惹起せず、本発明により従来プロセスでは得られないフリーヒドロキシルアミン水溶液の高収率工学プロセスが可能となった。工業的には、蒸留残渣を完全リサイクルすると重金属濃度が高まるのでその一部を系外へ出すことが望ましい。

【0042】

【実施例】（実施例1）還流冷却器、滴下口、温度計付きpH計および攪拌器を備えた2L容の四つ口フラスコに、市販されている粉末硫酸ヒドロキシルアンモニウム234.5gと水234.5gを仕込み、次いでキレート生成安定剤として8-ヒドロキシキノリンを硫酸ヒドロキシルアンモニウム1モルに対し約0.0006モル量添加した。一方、1L容ビーカーに水酸化カルシウム110gと水675gとを仕込んだ後、ローラーポンプに取り付けたマイクロチューブの一端をこれに浸し、他の一端を1L容四つ口フラスコの口に通した。四つ口フラスコにおいて攪拌下、25乃至30℃で水酸化カルシウムスラリーをpH9.2になるまで供給した。15分の熟成時間をおいた後、析出した固体状硫酸カルシウムを含むスラリーを濾過し、分離されたケーキを100gの水で濾過洗浄した。洗浄液と併合した濾液1,107gは、92.0gのフリーヒドロキシルアミンを含有していた。洗浄後のケーキには0.2gのフリーヒドロキシルアミンが付着していた。原料として使用された94.4gのヒドロキシルアミン分に対し、合計して92.2gのフリーヒドロキシルアミンが生成したことになる。また、濾液中の硫酸カルシウムは0.21%であ

った。次いで、濾液を2L容蒸留フラスコに移し、フラスコ内液温を70℃に維持するよう減圧調整下にフリーヒドロキシルアミン水溶液を留出させた。留出液中のフリーヒドロキシルアミンは76.8gであり、蒸留残渣中のフリーヒドロキシルアミンは13.4gであった。従って、濾液中には、98%のフリーヒドロキシルアミンが安定に存在していた。

【0043】（実施例2）実施例1で生成した蒸留残渣の一部を、次の反応で用いられる反応原料および固液分離原料にリサイクルした以外は、実施例1と同様の操作を行なったところ、リサイクルした分量が向上し、品質は実施例1と同等の結果となった。

【0044】（比較例1）実施例1で得られた反応濾液を90℃で単蒸留を行なった以外は、実施例1と同様の操作を行なったところ、ヒドロキシルアミンの分解が進行し、フリーヒドロキシルアミンとしての回収率は50%にも満たなかった。

【0045】

【発明の効果】本発明によれば、反応液中の硫酸塩をより多く析出させて分離除去し、水溶液中の塩濃度を1wt%以下としてから、これをヒドロキシルアミンの安定剤存在下66℃以上79℃以下で単蒸留することで、実質的に塩や有機物を含まない高純度で、高濃度のフリーヒドロキシルアミン水溶液を留出させて得ることができる。

【0046】また、本発明においては、複雑な設備を用いることなく、66℃以上の温度で減圧操作を緩やかにするとともに、80℃以上というフリーヒドロキシルアミンの分解の危険性の大きな操作条件を避け、高収率にフリーヒドロキシルアミン水溶液を得ることができる。特に本発明は、水溶液としてのフリーヒドロキシルアミンの回収法であり、上記の工程を組み込むことにより、驚くべきことに90%以上の高収率を達成している。